

優先権主張



特許願
昭和49年 5月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

ソセイブツ セイホウ
ポリアミド組成物の製法

2. 発明者

住所 英国ヨークシャー州ハローゲート, パーン・
ブリッジ, スプリング・レイン 43番

氏名 ジリ・トムカ (外1名)

3. 特許出願人

住所 英国ロンドン市エス・ダブリュー 1, ミルバンク,
イムペリアル・ケミカル・ハウス (番地なし)
名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド

代表者 エイ・エイ・ミース

国籍 英国

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室
電話 東京(270) 6641番
氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三 (外2名)

国名 英国
出願番号 22873/73
国名 英国
出願番号 44131/75

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-32251

⑬公開日 昭50.(1975) 3. 28

⑫特願昭 49-52901

⑭出願日 昭49.(1974) 5. 14

審査請求 未請求 (全12頁)

序内整理番号 7206 47

6970 48

6692 48

⑫日本分類

2501D41

2501A295.2

42 D11

⑬Int.CI²

C08L 77/00

C08K 4/13

C08K 3/18

D01F 6/90

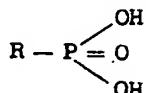
明細書

1. [発明の名称]

ポリアミド組成物の製法

2. [特許請求の範囲]

(1) 一般式



の有機ホスホン酸(一般式中 R は有機ラジカル)および(2)飽和もしくは不飽和カルボン酸金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から選択される金属化合物と、ポリアミドとを緊密に混合することからなるポリアミド組成物の製法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は増大した結晶化速度を示す造核剤配合ポリアミドおよびその製法に関する。

造核剤を用いて成形ポリアミドの特性を改善すること、等に微粒均一構造を与えることにより実質的に応力のない物品とすることは知られている。さらに、造核剤は増大した結晶化速度によつて、射出成形サイクル時間を大幅に短縮し、かくして生産性を向上する。

ある種の造核剤配合ポリアミド例えば 6.6 ナイロンは、英国特許第 1211685 号明細書に記載されるように造核剤を配合していないポリアミドと比較して、紡糸される際に改善された生産性を示す。

かかる造核剤配合ポリアミドの造法においては、造核効果を与える微粉碎固体物質をポリアミドに添加し、全体にわたつて均一に分散させる。

英國特許第 851300 号明細書には造核剤と

して、グラファイト、二硫化モリブデン、硫化コバルト、硫化第一鉄、硫化タンクステン、灰重石、アルカリ金属ハロゲン化物(例:弗化リチウム)および硅酸のような物質を0.001~0.1wt%の範囲の量で用いることが記載されている。

英國特許第889403号明細書には核発生誘起のために0.1~1wt%の飽和または不飽和脂肪酸金属塩を使用することが記載されている。金属は、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カリ、カドミウム、アルミニウムまたは鉛でよく、脂肪酸はステアリン酸、オレイン酸またはバルミチン酸でよい。これらの物質はポリアミドについてだけでなくポリウレタンまたはポリウレタン重合体についても使用することができる。

が得られる。

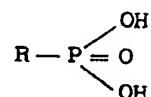
本明細書における「有機ホスホン酸」は、溶融混合処理中に含まれる反応条件下で金属化合物と反応して遊離酸と同じ効果を与える有機ホスホン酸誘導体を包含する意味で用いる。

所望の混合は種々の方法で達成できる。例えば特定した金属塩、金属酸化物または金属水酸化物は、有機ホスホン酸を含んでいる溶融ポリアミド中に導入できる。別法として、有機ホスホン酸は、既に金属化合物を含んでいる溶融ポリアミド中に配合することができ、あるいは金属化合物および有機ホスホン酸の両成分を同時に溶融ポリアミド中に配合できる。

いかなる混合法を用いたとしても、金属化合物と有機ホスホン酸とを溶融状態にあるポリアミド

・ここに金属塩例えばカルボン酸塩は、それを有機ホスホン酸と組合せて使用すると改善された造核効果を示すことが判つた。

本発明によれば、(1)下記の一般式の有機ホスホン酸および(2)飽和もしくは不飽和脂肪酸金属塩、金属酸化物または金属水酸化物から選択される金属化合物と、ポリアミドとを溶融条件下で緊密に混合することからなるポリアミド組成物の製法が提供される;



(上記一般式においてRは有機ラジカルである)。

かかる方法で製造されるポリアミド組成物は迅速な結晶化速度を示し、それにより例えばその組成物から成形されるポリアミド物品の高生産速度

(例えば押出機からのポリアミドの溶融押出中)の中で一緒に混合することが必要である。ポリアミドの重合反応中にしかも反応体が溶液状で存在するときに両種の化合物を一緒にするならば、本発明から誘導される生成物の結晶化速度の有利な増大は見られない。

両種の化合物のそれぞれをポリアミド重合反応中の別々のポリアミドのバッチに添加し、これらのバッチを次いで溶融混合して本発明により得られる利点を有する生成物を得ることができる。しかし、金属化合物は連鎖移動を起こして低分子量ポリアミドを生成する所以ありうるので、金属化合物をポリアミドの重合反応工程中に導入しないことが好ましい。この理由によつて、金属化合物はポリアミド重合反応後のポリアミドと混合す

ることが好ましい。一方、有機ホスホン酸は一般に悪影響なく重合反応体に添加できるので、この方法は有機ホスホン酸とポリアミドとの混合法として好ましいものの一つである。

各成分と一緒に緊密混合するのに適当な方法は、両添加剤物質のある組合せの一つまたはそれ以上をまず比較的高濃度でポリアミド中に導入し、次いで得られた材料と両添加剤物質の他の組合せの一つまたはそれ以上を含む別のポリアミドとを配合して最終配合物中の所要の成分濃度を与えるようにするマスター・バッチ法である。いずれの添加剤も含まない追加のポリアミドを加えて濃度を所望の水準に調整できる。組合せの両添加剤を別々にポリアミドのバッチに分散してから後に一緒に溶融混合する方法は好ましい。この理由は同じ濃

度の添加剤を含むブレンドが生成するけれども組合せの一方の添加剤を他方の添加剤を含むポリアミドに直接添加するかまたは両添加剤を乾式混合してから溶融ポリアミドに添加する方法と比較して、上記の方法は一定の添加剤濃度についてより大きな結晶化速度の増大を引き起こすことが判つたからである。同様に、既に両添加剤を含んでいる重合体同志を混合するマスター・バッチ法によれば、両添加剤が最初にポリアミドの別のバッチに導入されない方法におけるよりも低濃度の両添加剤の使用が可能である。

溶融ポリアミドに対して、前記特定有機ホスホン酸の予め形成された塩を添加しても、本発明による生成物の改善された結晶化性能を有する組成物は得られない。

本発明を有效地に適用しうるポリアミドとしては、ラクタムまたはオメガーアミノカルボン酸から誘導されるもの（例えばポリーエプシロン-カプロラクタムまたはポリアミノウンデカン酸）あるいはジアミンとジカルボン酸との塩から誘導されるもの（例えばポリヘキサメチレンジアミド）がある。ポリアミドは、本発明の造核添加剤の組合せに加えて、例えば脱消剤、増白剤、熱および光に対する安定剤、充填剤または染料のような有用な添加剤をも含んでよい。例えば非繊維用途が所望のときには、ポリアミドは強化添加剤例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体を含んでよい。特に、ポリアミドは補強剤例えばガラス繊維、ガラス小球または雲母を含んでよい。これらの添加剤はポリマーの5wt%ないし約60wt%までの量

で存在してよい。難燃剤（例えば英國特許第1208865号明細書に記載されているもの）も存在してよい。

適切な有機ホスホン酸には、環状脂肪族ホスホン酸、芳香族（アラルキル系を含む）ホスホン酸、およびそれらの相当する誘導体（例えばそれらの酸から誘導されるハロゲン化物およびエステル）がある。溶融混合処理中に起る苛酷な反応条件下で、かかる誘導体は金属化合物と反応して遊離酸と同じ効果を与える。好ましい酸化合物は、シクロヘキシルホスホン酸、フェニルホスホン酸およびベンジルホスホン酸、あるいはそれらの誘導体（例えばフェニルホスホン酸クロリドおよびフェニルホスホン酸ジメチル）である。好ましくは、これらの濃度は得られる組成物10⁶g当たり約0.15

モルを与えるような濃度ですべきである。けれども組成物 10^6 当り構 0.025 モル程の低濃度であつても著しい造核効果を示す。組成物 10^6 当り構 120 モル以上の濃度は実利的でない。最も好ましい濃度は組成物 10^6 当り構 0.3~20 モルの範囲である。

飽和カルボン酸金属塩、不飽和カルボン酸金属塩、金属酸化物および金属水酸化物としては、周期律表 1a, 1b, 2a, 2b, 3b および 7a 族の金属、例えばアルミニウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、カドミウム、マンガン、リチウムおよびナトリウムの各化合物がある。(周期律表はインターナイエンス出版社 1962 年発行のコットンおよびウイルキンソン著"アドバンスド・インオーガニック・ケミスト

ない。

本発明の組成物はフィルム成形のための慣用法による溶融押出にも適当であり、そのフィルムは、造核剤を配合しないポリアミドから得られるフィルムよりも高温度で結晶化する。本発明の系の高効率によつて低濃度の添加剤を用いて有用な効果を得ることができる。このことは添加剤の濃度を最少限に保つべき食品用のフィルムにおいて特に有用である。

結晶化速度および従つて核化効率は DSC (指差熱) 法によつて都合よく評価される; すなわち溶融重合体を一定速度で冷却すると、ある温度範囲において結晶化は発熱として観測される。結晶化ピーク開始温度 (T_c) および結晶化ピーク温度 (T_p) は結晶化速度に関係する。 T_c および T_p

特開昭50-32251(4)
リイ" 30 頁の表を参照)。周期律表 8a 族の金属例えばコバルトおよびニッケルも適当であるが、望ましくない着色した生成物を与える。カルボン酸としては例えば酢酸、ステアリン酸およびオレイン酸がある。

低融点(すなわちポリアミドの処理温よりも低い融点)をもつ塩を用いることは有利である。

金属のモル濃度範囲は、前述した構についてのモル濃度範囲と同様である。

英國特許第 928286 号明細書には、飽和または不飽和脂肪酸の亜鉛塩と無機オキシ酸構またはその塩とをポリアミドの溶融粘度の安定化のために使用することが記載されている。しかし、そのような組合せは、有機酸を用いる本発明の組合せのようなポリアミドにおける核化作用を有し

ない。

の値は溶融条件ならびに冷却速度 qc によつて左右される。重合体の融点 (T_m) も冷却サイクルから観測できる。

下記の各例の結果はバーキン・エルマー (Perkin Elmer) の DSC 1B 型装置を用いて得たものであり、6-6 ナイロンについての条件は次の通りであつた:

| | |
|-----------|--------------------|
| 加熱速度 | 16 °C/分 |
| 保持 | 300 °C で 3 分間 |
| 冷却速度 qc | 16 °C/分または 64 °C/C |
| サンプル重量 | 8 mg |

本発明方法により得られるポリアミド組成物は、冷却速度 16 °C/分を用いてこれらの条件で測定した結晶化ピーク温度が本発明方法で処理されたポリアミドよりも少なくとも 2 °C 高いことが好

ましい。

本発明を以下の例および参考例によつてさらに説明する。

例 1.

相対粘度 4.4 (90% ギ酸 50% 中に重合体 5.5% を含む溶液で 25°C で測定) を有し、かつ 0.15% の TiO₂ と 0.25% のシクロヘキシルホスホン酸 (15.2 マイクロモルの構/g) とを含む 6・6 ナイロンの顆粒を一定量のステアリン酸亜鉛または酢酸亜鉛で被覆し、混合物を温度 285° ~ 290°C で水平スクリュ押出機を通して送つた。円形断面の押出ひもを冷水浴中で急冷し、円柱形粒に切り込んだ。この円柱形粒を 16 時間、90~100°C で減圧下で乾燥し、上述のようにしてその結晶化性能を試験した。表 1

に示した結果によれば、結晶化開始の温度およびピーク結晶化温度は亜鉛塩とシクロヘキシルホスホン酸との組合せの存在で増すること、対照試験におけるよりも冷却サイクルにおいて早期に結晶化が開始しそして完結することが判る。

表 1

| 添加剤 | 亜鉛 マイクロモル /g | T _m (ピーク) °C | q _c =16°C/分 | | q _c =64°C/分 | |
|---|--------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | | | T _e °C | T _p °C | T _c °C | T _p °C |
| ナシ | 0 | 265 | 235 | 228 | 218 | 205 |
| ステアリン 酸亜鉛 0.23% | 3.6 | 265 | 243 | 231 | 229 | 212 |
| ステアリン 酸亜鉛 0.50% | 7.9 | 265 | 246 | 236 | 232 | 217 |
| ステアリン 酸亜鉛 1.0% | 15.8 | 265 | 248 | 237 | 234 | 218 |
| (CH ₃ COO) ₂ Zn · 2H ₂ O 0.35% | 15.8 | 265 | 247 | 239 | 235 | 218 |

さらに別の対照実験として添加剤を加えない前記重合体 (相対粘度 4.4) と 0.3 wt% のステアリン酸亜鉛を含む同じ重合体との結晶化性能を試験した。結果を表 2 に示す。

表 2

| サンプル | 亜鉛 マイクロモル /g | T _m (ピーク) °C | q _c =16°C/分 | | q _c =64°C/分 | |
|--------------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | | | T _c °C | T _p °C | T _c °C | T _p °C |
| ナイロン 6・6 のみ | 0 | 265 | 232 | 226 | 218 | 206 |
| ナイロン 6・6 +ステアリン 酸亜鉛 0.3% | 4.7 | 265 | 232 | 225 | 217 | 205 |

以上の結果から組合せのいずれの添加剤も単独でポリアミドの結晶化性能に影響する効果がないことが判る。

例 2

以下の 3 種の 6・6 ナイロン重合体粒 A, B および C をタンブリング混合して例 1 のように処理した。

重合体 A は、0.15% の TiO₂ および 0.25% のシクロヘキシルホスホン酸 (15.2 マイクロモル P/g) を含有し、相対粘度 4.4。

重合体 B は 0.2% のエチレン-ビス-ステアラミドおよび 0.3% のステアリン酸亜鉛 (4.7 マイクロモル Zn/g) を含有し、相対粘度 4.0。

重合体 C は添加剤を含まず、相対粘度 4.2。

得られた生成物の結晶化性能を試験した。結果を表 3 に示す。

酸金属塩は 1 % 当り 24 マイクロ当量の金属になる比率で加えた。

表 3

| 組成 wt% | | | P マイク ロモル /g | Zr マイクロ モル/g | Tm (ピーク) ℃ | qc=16 ℃/分 | | qc=64 ℃/分 | |
|--------|------|------|-----------------------|--------------------|------------------|-----------|---------|-----------|-----|
| A | B | C | | | Tc ℃ | Tp ℃ | Tc ℃ | Tp ℃ | |
| 0 | 76.4 | 23.0 | 0 | 3.6 | 265 | 232 | 226 | 217 | 205 |
| 11.8 | 38.3 | 49.9 | 1.8 | 1.8 | 265 | 243 | 232 | 232 | 214 |
| 23.6 | 76.4 | 0 | 3.6 | 3.6 | 264 | 245 | 234 | 235 | 217 |
| 100.0 | 0 | 0 | 15.2 | 0 | 264 | 234 | 226 | 218 | 207 |

例 3.

相対粘度 5.7 を有し、0.20 w/w% のシクロヘキシリホスホン酸 (12 マイクロモル P/g) を含む 6.6 ナイロン重合体に一連の酢酸金属塩を 15 分間 295 ℃ で溶融混合することによつて添加した。64 ℃/分の冷却速度を用いて、生成物の結晶化性能を試験した。表 4 にその詳細を示す。酢

表 4

| 金属 | Tm(ピーク) | Tc ℃ | Tp ℃ |
|-------------|---------|------|------|
| 銅 Cu++ | 259/263 | 219 | 204 |
| マグネシウム Mg++ | 265 | 233 | 216 |
| カルシウム Ca++ | 263 | 233 | 217 |
| バリウム Ba++ | 263 | 223 | 209 |
| 亜鉛 Zn++ | 266 | 227 | 209 |
| カドミウム Cd++ | 264 | 230 | 213 |
| マンガン Mn++ | 264 | 232 | 216 |
| コバルト Co++ | 262 | 229 | 211 |
| ニッケル Ni++ | 258 | 220 | 209 |
| 対照(金属ナシ) | 260 | 207 | 192 |

例 4.

ステアリン酸金属塩と 0.20 % のフェニルホスホン酸 (12 マイクロモル P/g) を含む 6.6 ナイロン重合体とを用いて例 1 を繰返した。詳細を表 5 に示す。

表 5

| 金属 マイクロ 当量/g | 相対 粘度 | Tm(ピーク) ℃ | qc=16 ℃/分 | | qc=64 ℃/分 | |
|--|----------|--------------|-----------|---------|-----------|---------|
| | | | Tc ℃ | Tp ℃ | Tc ℃ | Tp ℃ |
| ステアリン酸 Mg 0.42% | 14 | 63.8 | 265 | 241 | 230 | 228 |
| ステアリン酸 Ca 0.44% | 14 | 59.7 | 266 | 234 | 227 | 220 |
| ステアリン酸 Al 0.42% | 14 | 53.2 | 264 | 240 | 229 | 228 |
| ZnO 0.10% +ステアリン酸 Zn 0.30% +エチレンーピス ーステアラミド 0.20% | 34 | 51.4 | 264 | 243 | 231 | 230 |

例 5.

酢酸マグネシウム四水和物 0.32 重量部を大気圧下 130 ~ 140 ℃ で 2 時間加熱して脱水し、得られた粉末を、0.15 w/w% TiO₂ と 0.25 w/w% シクロヘキシリホスホン酸とを含み、相対粘度 4.4 をもつ乾燥 6.6 ナイロン粒 100 重量部とタンブリング混合した。この混合物を例 1 のように処理した。生成物の結晶化性能を原料重合体のそれと比較した。結果を表 6 に示す。

表 6

| 材 料 | Tm(ピーク) ℃ | qc=16 ℃/分 | | qc=64 ℃/分 | |
|--------------|--------------|-----------|---------|-----------|---------|
| | | Tc ℃ | Tp ℃ | Tc ℃ | Tp ℃ |
| 原料重合体 | 264 | 231 | 224 | 215 | 204 |
| 造核剤配合 組成物 | 264 | 247 | 237 | 234 | 219 |

用いて生産性比 PR を計算した。

$$PR = \frac{DR^B(E_B^B + 100)}{DR^C(E_B^C + 100)}$$

この原料重合体、造核剤配合組成物、ならびに对照体としての添加剤無配合 6・6 ナイロン重合体（相対粘度 4.3）をシングルエンドマシンで 1127 m/min の紡糸速度で 13 フィラメント・ヤーンに紡糸した。

紡糸した各ヤーンの伸び率をインストロンテンソメーター（変形速度 1000%/分）で試験した。結果を表 7 に示す。造核剤配合重合体から作つた未延伸ヤーンも英國特許第 1211685 号明細書に記載されている造核剤配合 6・6 ナイロンから作つた未延伸ヤーンについて典型的な X 線回折図を示した。

紡糸ヤーンを表 7 に示した延伸比に延伸した。延伸ヤーンの伸び率をインストロンテンソメーター（変形速度 100%/分）で測定した。下式を

式中 DR は延伸比であり、 E_B は伸び率（%）であり、上付符号 B は実験用ヤーンで得られた数値を示し、上付符号 C は添加剤を含まない对照体ヤーンで得られた数値を示す。表 7 の数値から、シクロヘキシルホスホン酸とマグネシウム塩との組合せが紡糸用重合体中に存在する場合に PR が大幅な増大が示されることが判る。

表 7.

| 重合体 | 紡糸ヤーン | | | 延伸ヤーン | | |
|----------|-------|-----|--------------|----------|--------------|--------------|
| | デンシクス | 伸率% | 延伸比 | デンシクス | 伸率% | PR |
| 添加剤なし対照体 | 121 | 255 | 2.91 | 43 | 27.4 | - |
| 原料重合体 | 120 | 297 | 2.91 3.17 | 44 40 | 41.0 28.5 | 1.11 1.10 |
| 造核剤配合組成物 | 120 | 423 | 2.91 3.93 | 44 32 | 75.3 33.1 | 1.30 1.41 |

例 6.

以下の実験は、活性造核剤を形成する成分を高粘度媒質すなわち溶融ポリアミド中で一緒にした場合に得られる結晶化性能が、反応体がまだ溶液状である重合体製造工程で該成分と一緒にした場合の結晶化性能と比較して改善されることを示すものである。

重合体 A —— 6・6 ナイロン塩 7000g、水 3000g および酢酸マグネシウム四水和物 5.18 g を 1.6L 容量のオートクレーブに装入し、通常の 6・6 ナイロン製造法で処理した。重合反応の間でかつ反応体がまだ溶液状であるときにシクロヘキシルホスホン酸溶液（水 300 ml 中 3.9 g）を加えた。得られた重合体を取り出し、乾燥してその結晶化性能を試験した。結果を表 8 に示す。

重合体 B —— 酢酸マグネシウム四水和物 0.16

重量部を大気圧下 130 ~ 140°C で 2 時間加熱して脱水し、得られた粉末を乾燥 6・6 ナイロン粒（1g 当り 3.6 マイクロモルのシクロヘキシルホスホン酸を含み、相対粘度 5.7 をもつ）100 重量部と混合した。この混合物を例 1 のようにして処理し、生成物を試験した。結果は表 8 に引用されている。

表 8

| 重合体 | 相対粘度 | P | Mg | T _m | g _c = 64% 分 | |
|-----|------|--------|-------|----------------|------------------------|-----|
| | | マイクロモル | (ビーグ) | T _c | T _p | |
| A | 38 | 4.0 | 4.0 | 263 | 220 | 207 |
| B | 50 | 3.6 | 3.7 | 264 | 231 | 216 |

例 7.

(a) 無添加剤、(b) 1 g 当り 1.22 マイクロモル P

のシクロヘキシルホスホン酸（重合に先立つてボリアミド塩溶液に添加）および(c) 1 g 当り 1.2.2 マイクロモルの Mg を与えるように酢酸マグネシウムで被覆した(b)物質をそれぞれ含む 6.9 ナイロン重合体粒を例 1 のように押出し、前述のようにして結晶化性能を試験した。相対粘度および 64% 分の冷却速度における結晶化性能を表 9 に示す。

表 9

| 物質 | 相対粘度 | T _c °C | T _p °C |
|-----|------|-------------------|-------------------|
| (a) | 61.5 | 163 | 154 |
| (b) | 80.3 | 164 | 153 |
| (c) | 74.4 | 171 | 161 |

例 8

1 g 当り 1.2.2 マイクロモルの Mg および 1 g 当

り 7.9 マイクロモルの亜鉛を与えるような量のシクロヘキシルホスホン酸およびステアリン酸亜鉛を含むナイロン 6 (相対粘度 4.0) およびナイロン 66/6 共重合体 (97/3 重量百分率、相対粘度 4.5) のそれぞれの粒体を押出し、各重合体の結晶化性能を 16 °C/分 の冷却速度で測定した。ステアリン酸亜鉛またはホスホン酸を含まない対照サンプルと比較した結果を表 10 に示す。

表 10

| 重合体 | T _c °C | T _p °C |
|--------------|-------------------|-------------------|
| ナイロン 6 | 207 | 191 |
| ナイロン 6 対照 | 191 | 182 |
| ナイロン 66/6 | 240 | 230 |
| ナイロン 66/6 対照 | 231 | 220 |

例 9

0.15 wt% の TiO₂ と 0.25 wt% のシクロヘキシルホスホン酸 (1.5.2 マイクロモル/g) とを含む 6.6 ナイロン粒を、ステアリン酸亜鉛、エチレン-ビス-ステアルアミドおよび 6.6 ナイロンとタンブリング混合して、それぞれ 0.5 wt% のステアリン酸亜鉛と 0.2 wt% のエチレン-ビス-ステアルアミドを含みシクロヘキシルホスホン酸濃度が異なる一連の組成を得た。これらの混合物を押出コンパウンドして粒状生成物とした。単一雌金型を装えた Stübbe (シュチツベ) SKM1-S 射出成形機を用いてこれらの各粒状生成物の成形サイクル迅速性を検討した。得られる成形品を変形することなく成形物品を型から取出すことができることで型を冷却するのに要する時間をそれ

ぞの粒状生成物について測定した。すべての場合に、一定の射出時間 (型を充填する時間) 1.2 秒を用いた。冷却時間は、ブレンドのうちのあるものについての結晶化性能および機械的性質とともに表 11 に示してある。

表 11

| P マイクロモル /g | 冷却時 間 秒 | q _c = 16 °C/分 | | 引張強度 MN/m ² | 曲げモジュラス GN/m ² |
|-------------------|---------------|--------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|
| | | T _c °C | T _p °C | | |
| 15 | 0.6 | 248 | 238 | 94 | 2.85 |
| 3.75 | 0.6 | — | — | — | — |
| 2.25 | 0.6 | — | — | — | — |
| 1.5 | 0.6 | — | — | — | — |
| 0.75 | 0.6 | — | — | 94 | 2.78 |
| 0.15 | 0.6 | — | — | — | — |
| 0.075 | 0.8 | 241.5 | 232.5 | — | — |
| 0.037 | 2.5 | 237.5 | 230.5 | 94 | 2.79 |
| 0.015 | 5.0 | — | — | — | — |
| 0 | 5.0 | 235 | 228 | 82 | 2.5 |

対照体は上記の粒状体とシクロヘキシルホスホン酸を含まず、0.3 wt%のステアリン酸亜鉛を含む点で異なつていた。

例 10

例9の操作を繰返えして、それぞれがシクロヘキシルホスホン酸として225マイクロモル/8gの摺および0.2 wt%のエチレンービスステアルアミドを含み、異なる量のステアリン酸亜鉛を含む粒状生成物を得た。例9で用いた操作および対照体とを用いて成形サイクル迅速性を評価した。得た結果を表12に示す。

表 12

| ステアリン酸亜鉛 wt% | 亜鉛 (マイクロモル/g) | 冷却時間 (秒) |
|-----------------|------------------|-------------|
| 1 | 16 | 0.6 |
| 0.5 | 8 | 0.6 |
| 0.1 | 1.6 | 0.6 |
| 0.01 | 0.16 | 0.8 |
| 0 | — | 5.0 |

対照体は例9で用いたものであつた。

例 12

ナイロン66(相対粘度4.5)の試料を0.5 wt% (7.9マイクロモル/g)のステアリン酸亜鉛ならびにそれぞれ0.1 wt%のフェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸ジクロリドおよびジメチルフェニルホスホネートとタンブリング・ブレンドした。これらの3試料を285~290°Cの温度において溶融条件下でスクリュウ押出機で押出コンパウンドした。生成物の結晶化性能を前述のように測定した。これを表14に示す。

例 11

例9の操作を用いて一連の異なる金属塩を評価した。粒状生成物は表13に挙げた金属塩を用いて、225マイクロモル摺/8g(シクロヘキシルホスホン酸として)、0.2 wt%のエチレンービスステアルアミドおよび8マククロ当量g/8g(無は金属)を含むように調製した。

表 13

| 金属塩添加物 | 冷却時間(秒) |
|--------------|-----------|
| ステアリン酸リチウム | 0.8 ~ 1.0 |
| ステアリン酸ソーダ | 1.0 |
| ステアリン酸カルシウム | 0.6 |
| ステアリン酸マグネシウム | 0.6 |
| ステアリン酸アルミニウム | 1.0 |
| ステアリン酸鉄 | 0.8 ~ 1.0 |
| ステアリン酸亜鉛 | 0.6 |
| 酸化亜鉛 | 0.6 |
| 対照 | 5.0 |

表 14

| 構成化合物 | P (マイクロモル/g) | qc = 16°C/分 | |
|----------------|-----------------|-------------|------------|
| | | Tc (°C) | Tp (°C) |
| フェニルホスホン酸 | 6 | 243.5 | 234 |
| フェニルホスホン酸ジクロリド | 5 | 244.5 | 234.5 |
| ジメチルフェニルホスホネート | 5 | 244 | 233 |
| 対照(無添加) | 0 | 235 | 227 |

例 13

0.25 wt%のシクロヘキシルホスホン酸を含むナイロン6と0.5 wt%のステアリン酸亜鉛を含む同じナイロン6のバッチとを種々な割合で押出コンパウンドして、表15に示すような成分濃度のブレンドを得た。

同様な組成物を、ステアリン酸塩含有高分子にシクロヘキシルホスホン酸を直接添加し次にタンブリング・ブレンドおよび溶融条件下の押出によって作つた。表15に、得られた生成物の結晶化性能および機械的性質を示す。

表 15

| P マイクロモル/g | qc=16°C/分 | | 引張強度 MN/m ² | 破断伸率 (%) | 曲げモジュラス GN/m ² | 衝撃強度 KJ/m ² |
|---------------|-----------|-------|---------------------------|-------------|------------------------------|---------------------------|
| | Tc °C | Tp °C | | | | |
| 0.75 * | 183 | 166 | 85 | 12 | 2.31 | 27 |
| 0.3 * | 181 | 166 | 87 | 12 | 2.38 | 25 |
| 3. + | 183 | 166 | 86 | 12 | 2.39 | 27 |
| 1.8 + | 181 | 166 | 85 | 12 | 2.38 | 28 |
| 0.6 + | 179 | 165 | 85 | 12 | 2.38 | 26 |
| 対照 ≠ | 170 | 159 | 72 | 36 | 2.10 | 41 |

* ナイロンのマスター batch 中に存在。

+ 乾式タンブリング・ブレンドによつてナイロンに直接添加。

≠ ステアリン酸亜鉛のみ含み、磷を含まない。

例 14.

ナイロン 66：ナイロン 6 共重合体であつて、それぞれの共単量体を 80 : 20 の重量比で含むものを、0.5 wt% ステアリン酸亜鉛および 0.2 wt% エチレン-ビス-ステアルアミドとともに押出コンパウンドした。この材料のサンプルを 0.2 wt% のシクロヘキシルホスホン酸 (12 マイクロモル/g) とタンブリング・ブレンドし、混合物を押出コンパウンドした。表16に初期ブレンドの結晶化性および機械的性質に対するホスホン酸導入の効果を示す。

表 16

| P マイクロモル/g | qc=16°C/分 | | 引張強度 MN/m ² | 破断伸率 (%) | 曲げモジュラス GN/m ² | 衝撃強度 KJ/m ² |
|---------------|-----------|-------|---------------------------|-------------|------------------------------|---------------------------|
| | Tc °C | Tp °C | | | | |
| 0 | 198 | 189 | 68 | 100 | 1.67 | 29 |
| 12 | 213.5 | 198 | 77 | 22 | 1.97 | 22 |

例 15.

0.1 wt% のベンジルホスホン酸を含むナイロン 66 (相対粘度 4.5) 粒と 0.5 wt% のステアリン酸亜鉛とを乾式ブレンドした。混合物を例1のようにして、温度 285 ~ 290 °C で押出コンパウンドした。生成物を 90 ~ 100 °C で 16 時間減圧乾燥し、組成物の結晶化性能を前述のようにして試験した。16 °C/分の冷却速度で測定した Tc および Tp の値はそれぞれ 245.5 および 234.5 °C であつた。これらの値は金属塩とベンジルホスホン酸との組合せを含まない対照体についての 235 °C および 228 °C の値と比較して優れている。

5.添付書類の目録

- (1) 委任状及訳文 各 1 通
- (2) 優先権証明書及訳文 各 2 通 (追つて補充)
- (3) 明細書 1 通

6.前記以外の発明者または代理人

(1) 発明者

住所 英国ハートフォードシャー州セント・アルバンズ, キャムブ・ロード 2番
氏名 ジャック・マーシュ・ウェイン・ジン

(2) 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206 号室
氏名 (6355) 弁理士 池永光彌
住所 同所
氏名 (6804) 弁理士 宮崎賢次

手続補正書

昭和49年 8月14日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第 52901号

2. 発明の名称

ポリアミド組成物の製法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

別紙の通り

6. 補正の内容

(1) 明細書の記載を下記の通り訂正する。

| 頁 | 行 | 訂正前 | 訂正後 |
|----|------|-------|-------|
| 2 | 12 | 造法 | 製造法 |
| 9 | 9~10 | 有用な | 通常の |
| 14 | 10 | 64℃/C | 64℃/分 |
| 14 | 下2 | ピーク | ピーク |
| 16 | 3 | 増する | 上昇する |

(2) 第34頁表14中の下から2行目「233」
を『233.5』に訂正する。

以上

手続補正書

昭和49年7月29日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第 52901号

2. 発明の名称

ポリアミド組成物の製法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

名称 (961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

5. 補正の対象

願書の〔優先権主張の出願番号〕の欄

6. 補正の内容

別紙の通り

本願の優先権主張の1つである1973年

5月14日の出願番号を『22783/73』と

訂正します。

7. 添附書類の目録

(1) 訂正願書 1通
(2) 依頼信写及訳文 各1通

特許

優先権証明

(2000円)

特許願

(1)

昭和49年5月14日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称

ポリアミド組成物の製法

2. 発明者

住所 英国ヨークシャー州ハローゲート、バーン・ブリッジ、スプリング・レイン 43番

氏名 ジリ・トムカ

3. 特許出願人

住所 英国ロンドン市エス・ダブリュー 1, ミルバンク, イムペリアル・ケミカル・ハウス (番地なし)

名称 (961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

代表者 エイ・エイ・ミース

国籍 英国

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室電話 東京(270) 6641番 三須謙
司理氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三
(外2名)

5.添付書類の目録

(1) 委任状及訳文 各1通
 (2) 優先権証明書及訳文 各2通(追つて補充)
 (3) 明細書 1通

6.前記以外の発明者または代理人

(1) 発明者

住所 英国ハートフォードシャー州セント・アルバンズ, キャムブ・ロード 2番

氏名 ジャック・マシルウェイン・ジン

(2) 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏名 (6355) 弁理士 池永光弥

住所 同所

氏名 (6804) 弁理士 宮崎賢次